# O. M. Poliarus, O. P. Umanskyi, V. M. Talash, S. M. Chernega

# The corrosion behavior in sea water of composite materials based on intermetallic compounds

#### Summary

The corrosion behavior in sea water of NiAl and NiTi intermetallic, and composites based of them was study in this paper. The developed materials are aim to protect different shipbuilding industry parts and hydropower equipment from aggressive water environments, as well as the waterjet and cavitation wear.

УДК 621. 762:002. 3

# Структуроутворення при синтезі високоентропійних сплавів систем Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu та Ti – Cr – Fe – Ni – Cu методами порошкової металургії

Г. А. Баглюк, доктор технічних наук М. В. Марич А. А. Мамонова, кандидат технічних наук

# Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М.Францевича НАН України, Київ

Досліджено особливості структуроутворення при спіканні пресовок з багатокомпонентних сумішей елементарних порошків систем Al - Cr - Fe - Ni - Cu, Al - Ti - Cr - Fe - Ni - Cuта Ti - Cr - Fe - Ni - Cu еквіатомного складу. Показано, що спікання відповідних порошкових сумішей призводить до формування сплавів на основі твердих розчинів з різними типами кристалічних ґраток. Встановлено, що в результаті спікання при температурі 1200 °C лише для зразків із шихти Ti - Cr - Fe - Ni - Cu, що не містять алюмінію, відмічена помітна усадка, що дозволило отримати відносно щільний матеріал з поруватістю близько 5 %, тоді як після спікання зразків з алюмінієм (Al - Cr - Fe - Ni - Cu та Al - Ti - Cr - Fe - Ni - Cu), поруватість суттєво збільшилась внаслідок інтенсивної екзотермічної реакції між складовими шихти.

Одним з перспективних напрямків в області створення нових класів матеріалів з підвищеними фізико-механічними й експлуатаційними властивостями є підходи, засновані на розробці высокоентропійних сплавів (BECib).

Характерною рисою таких сплавів є вміст у їх складі не менше 5-ти основних елементів у приблизно еквіатомному співвідношенні. Наявність

великої кількості різнорідних елементів, що характеризуються різними індивідуальними властивостями, накладає свою специфіку на утворення твердого розчину високоентропійних сплавів. Висока ентропія змішування обумовлює мінімізацію вільної енергії Гібса, що сприяє умовам для утворення твердих розчинів з ОЦК, ГЦК або ГЦК+ОЦК структурою. Істотну роль у формуванні кристалічної структури має усереднена електронна концентрація у ВЕСах. Фази, утворені на основі твердих розчинів, є більш стабільними. Сплави з такими структурами відзначаються високими значеннями твердості і міцності, підвищеною термічною стабільністю, високою зносостійкістю і стійкістю до окиснення, у зв'язку з чим вони привертають увагу усе більшої кількості дослідників, що працюють в області сучасного матеріалознавства [1 – 5].

Зазначені властивості високоентропійних сплавів обумовлені уповільненою дифузією атомів у багатокомпонентній матриці, значним перекручуванням ґраток, що виникає в зв'язку з розходженням атомних радіусів складових елементів сплаву, а також взаємодією між елементами у фазах на основі твердого розчину [5, 6].

Для одержання ВЕСів найбільшого поширення набули різноманітні ливарні технології [7 – 10]. Однак, властиві таким ливарним технологіям недоліки, пов'язані із сегрегацією і високим ступенем негомогенності мікроструктури, останніми роками сприяли розвиткові для одержання високоентропійних сплавів методів порошкової металургії, що включають, зокрема, операції механічного легування із суміші елементарних порошків з наступним гарячим статичним (ізостатичним) пресуванням або іскроплазмовим спіканням (SPS) [11, 12].

У той же час, у літературі практично відсутні дані про можливості одержання високоентропійних сплавів із суміші елементарних порошків із застосуванням тридиційних методів спікання, а також відома незначна кількість робіт, що відносяться до безкобальтових ВЕСів. У зв'язку із цим, метою даної роботи було дослідження особливостей фазо- і структуроутворення при спіканні прессовок з багатокомпонентних шихт із систем Ti - Cr - Fe - Ni - Cu, Al - Cr - Fe - Ni - Cu та Al - Ti - Cr - Fe - Ni - Cu еквіатомного складу.

В якості вихідних матеріалів для виготовлення даного сплаву використовувалися порошки алюмінію, титану, хрому, нікелю, заліза та міді чистотою 99,5 – 99,9 %, основні кристалографічні характеристики яких наведені в табл. 1.

Для проведення термічного синтезу високоентропійних сплавів із сумішей елементарних порошків готували З види сумішей еквіатомного складу: Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu, Ti – Cr – Fe – Ni – Cu.

Вихідні порошкові суміші змішували у барабанному змішувачі протягом 60 хв з додаванням 2 % розчину гліцерину в 20 % спирту. З отриманих таким чином шихт в сталевій матриці під тиском 200 МПа пресували циліндричні зразки діаметром 20 мм, які в подальшому допресовували в цій же пресформі під тиском 200 – 700 МПа (друга стадія пресування). Для оцінки характеристики ущільнюваності отриманої шихти

Таблиця	1
---------	---

Основні кристалографічні характеристики вихідних складових порошкових сумішей

Номер	Елемент	Атомний paдiyc, Å	Тип кристалічної решітки	Параметри решітки, нм
1	Al	1,43	ГЦК	a = 0,4050
2	Ti-α	1,49	ГПУ	a = 0,3023 c = 0,4681
3	Cr	1,27	ОЦК	a = 0,2887
4	Fe	1,26	ОЦК	a = 0,2866
5	Ni	1,24	ГЦК	a = 0,3519
6	Cu	1,28	ГЦК	a = 0,3617

при пресуванні визначали залежність щільності та поруватості пресовок від тиску допресування.

Спікання отриманих пресовок проводилося при температурі 1200 °С у печі з резистивним нагрівом Termolab СНОЛ 15/1300 в контейнері з плавким затвором. Час ізотермічної витримки при спіканні складав 60 хв. Після спікання зразків



проводили дослідження їхньої структури на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe 733. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-З у відфільтрованому СоК випромінюванні методом покрокового сканування в діапазоні кутів 20 - 130°. Зразок під час дифрагування обертався навколо своєї осі. Кількісний мікрорентгеноспектральний аналіз складу досліджуваних фаз проводився на рентгенівському мікрозонді САМЕСА MS-46 при режимі зонда 20 кв, 12 на і діаметрі зонда 3 мкм. Мікротвердість сплаву вимірювали на твердомірі ПМТ-З.

Як показали результати оцінки ущільнюваності досліджуваних складів шихт при пресуванні (рис. 1), порошкові

#### Структура і фізико-механічні властивості

суміші з алюмінієм (шихти №1 та 2) характеризуються нижчими значеннями абсолютних величин густини пресовок при однакових тисках пресування (рис. 1 а). В той же час поруватість зразків із сумішей цих складів, зокрема при тиску допресовки 700 МПа, не перевищує 9,2 %, тоді поруватість пресовок із шихти без алюмінію (системи Ті – Сг – Fe – Ni – Cu) (№ 3) за тих же умов пресування складає близько 13,3 % (рис. 1 б), що обумовлено більшою пластичністю алюмінію у порівнянні із іншими складовими порошкових сумішей.

Однак, після спікання поруватість зразків, що містили алюміній, суттєво збільшилась в результаті розбухання внаслідок інтенсивної екзотермічної реакції між складовими шихти. Лише у зразку №3, що не містить алюмінію, процес спікання супроводжувався суттєвим зниженням поруватості (табл. 2).

#### Таблиця 2

		•	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Ho-	- Склад вихідної шихти	Теоретична	Порувастість	Порувастість
		густина	після	після
мер		сплавів,	допресовки,	спікання,
		г/см <sup>3</sup>	%	%
1	Al - Cr - Fe - Ni - Cu	6,76	7,9	34,7
2	Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu	6,27	9,2	25,9
3	Ti - Cr - Fe - Ni - Cu	7,19	13,3	5,1

Порувастість зразків після допресовки при 700 МПа та наступного спікання

Наявність алюмінію та титану в складі вихідної шихти також суттєво впливає на характер мікроструктури спечених сплавів. Спільним для всіх трьох складів є суттєва гетерогенність структур (рис. 2). Сплав, отриманий із шихти системи Al – Cr – Fe – Ni – Cu ( $\mathbb{N}$  1), характеризується наявністю рівномірно розподілених за перерізом шліфа полігональних зерен із середнім розміром 20 – 50 мкм щонайменше трьох фаз: світлого, світло-сірого та темно-сірого кольорів (рис. 2 а). Введення до складу вихідної шихти порошку титану (шихта  $\mathbb{N}$  2) призводить до суттєвого збільшення розміру зерен в структурі отриманого сплаву (рис. 2 б), яка в цьому випадку складається головним чином із світло-сірих зерен матричної фази з розміром 70 – 250 мкм, розділених між собою прошарком сірого кольору товщиною 10 – 25 мкм (рис. 2 б).

Мікроструктура сплаву, який не містить у своєму складі алюмінію (шихта № 3), суттєво відрізняється від вищенаведених. На відміну від сплавів, отриманих із шихт № 1 та 2, останній містить рівномірно розподілені в багатофазній матриці із полігональних зерен темно-сірого та світло-сірого кольору включення округлої форми (глобули) розміром 10 – 30 мкм (рис. 2 в).

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу даного сплаву показали, що, тоді як вихідна шихта складається із суміші елементарних порошків титану, хрому, нікелю, заліза і міді у еквіатомному співвідношенні, то після ізотермічної витримки при температурі спікання в результаті



Рис. 2. Мікроструктури спечених багатокомпонентних сплавів. а - Al - Cr - Fe - Ni - Cu, б - Al - Ti - Cr - Fe - Ni - Cu, в - Ti - Cr - Fe - Ni - Cu.

Рис. 3. РЕМ зображення структури сплаву системи Ti – Cr – Fe – Ni – Cu.

взаємодифузії і часткового контактного плавлення утворилися принаймні чотири нові фази (рис. 3), хімічний склад яких і середні значення їх мікротвердості наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Хімічний склад, середня мікротвердість та середній вміст фаз сплаву системи Ti – Cr – Fe – Ni – Cu

№ спектру	Cu	Fe	Ni	Cr	Ti	Вміст фази, %	Н <sub>μ</sub> , ГПа
1	2,5057	31,4324	7,9138	55,5599	2,5882	27,3	4,69
2	27,8968	19,4675	28,1311	9,8362	14,6684	62,0	5,10
3	84,0683	4,1406	7,6463	1,6402	2,5045	3,4	2,28
4	3,1095	32,7592	19,5593	15,7005	28,8717	7,3	5,71

З рис. З та табл. З видно світлі глобули (фаза № 1) мають різку границю і містять максимальну кількість хрому і заліза, що відповідає складу



Рис. 4. Дифрактограми спечених сплавів AI - Cr - Fe - Ni - Cu (a), AI - Ti - Cr - Fe - Ni - Cu (б), Ti - Cr - Fe - Ni - Cu (в).

сплаву типу ферохрому. Найбільшу площу досліджуваного зразка займає практично однорідна матриця темно-сірого кольору (фаза 2), що являє собою результат максимальної взаємодифузії порошків усіх вихідних елементів при спіканні. Міжчасткові прошарки фази 4 з максимальним вмістом заліза і титану, вочевидь, можна ідентифікувати як твердо-розчинну фазу, що утворилася на основі низькотемпературної евтектики системи Fe – Ti [13], а окремі включення фази 3 – як твердий розчин на основі міді. Слід зазначити, що мідь виявилась єдиним елементом системи, частки якої розчинилися при спіканні не цілком. Крім наведених фаз у мікроструктурі сплаву відзначаються також окремі включення незначних розмірів, що ускладнює визначення їх хімічного складу.

Рентгеноструктурний аналіз спечених багатокомпонентних сплавів дозволив ідентифікувати наявність фаз з решітками ГЦК, ОЦК і ГЩУ на основі компонентів систем. При наявності в шихті сплаву Ті формуються, також, інтерметаліди. Фазовий склад сплаву системи Al – Cr – Fe – Ni – Cu (рис. 4 а) характеризується наявністю двох фаз з решіткою ГЦК: твердий розчин міді з параметром кристалічної гратки a = 0,3628 нм і міді з параметром a = 0,3606 нм. Фаза з граткою ОЦК на основі заліза і хрому має параметр a = 0,2876 нм. Варто вказати на достатньо близькі параметри граток  $a_{\rm Fe} = 0,2860$  нм і  $a_{\rm Cr} = 0,2872$  нм. Очевидно, фаза з ОЦК граткою утворюється на основі взаємної розчинності заліза і міді.

Рентгенограма спеченого сплаву складу Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu (рис. 4 б) представлена фазою ОЦК з параметром кристалічної гратки a = 0,2843 нм, фазою ГЦК з параметром кристалічної гратки a = 0,3593 нм, інтерметалідами FeTi, Fe<sub>2</sub>Ti. В незначній кількості фіксується також в-Ti з параметром кристалічної гратки a = 0,3306 нм.

Таким чином методами порошкової металургії спіканням пресовок з багатокомпонентних сумішей елементарних порошків систем Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu та Ti – Cr – Fe – Ni – Cu еквіатомного складу отримані відповідні високоентропійні гетерофазні сплави.

Встановлено, що в результаті спікання при температурі 1200 °С лише для зразків із шихти Ті – Сг – Fe – Ni – Сu, що не містять алюміній, відмічена помітна усадка пресовок, що дозволило отримати відносно щільний матеріал з поруватістю близько 5 %, тоді як після спікання зразків з алюмінієм (Al – Cr – Fe – Ni – Cu та Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu), поруватість пресовок суттєво збільшилася в результаті розбухання внаслідок інтенсивної екзотермічної реакції між складовими шихти.

Зіставлення результатів рентгеноструктурних, металографічних та мікрорентгеноспектральних досліджень показало, що в результаті спікання пресовок із порошкових сумішей систем Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu та Ti – Cr – Fe – Ni – Cu еквіатомного складу формуються сплави на основі твердих розчинів з різними типами кристалічних ґраток.

У фазовому складі сплавів з титаном (Al – Cr – Fe – Ni – Cu та Ti – Cr – Fe – Ni – Cu) фіксуються, також, виразні піки інтерметалідів  $Cr_2Ti$ , Fe<sub>2</sub>Ti та Ni<sub>3</sub>Ti.

# Література

- 1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic coctails // Current Science. 2003. 85, 10. P. 1404 1406.
- 2. Yeh J. W. High–Entropy Alloys A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. 2007. 560. P. 1 9.
- 3. Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys // Ann. Chim. Sci. Mat. 2006. 31. P. 633 648.
- 4. Фирстов С.А. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Новый класс материалов высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. 2013. 18, 4. С. 1938 1940.
- 5. Древаль Л. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. 2014. 1 (32). С. 58 64.
- 6. Фирстов С.А., Рогуль Т.Г., Крапивка Н.А. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // Деформация и разрушение материалов. 2013. 2. С. 9 16.
- 7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава // Проблемы прочности. 2010. 5. С. 178 189.
- Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Сов. пробл. физич. материаловед. – 2008. – 17. – С. 126 – 139.
- 9. Chuang M.H., Tsai M.H., Wang W.R. Microstructure and wear behavior of AlxCo1.5CrFeNi1.5Ti high-entropy alloys // Acta Mater. -2011. 59. P. 6308 6317.
- Liu Z., Guo S., Liu X. Micromechanical characterization of casting-induced inhomogeneity in an Al0.8CoCrCuFeNi high-entropy alloy / // Scripta Materialia. – 2011. – 64. – P. 868 – 871.
- Fan Y.H., Zhang Y.P., Guan H.G. AlNiCrFexMo0.2CoCu High Entropy Alloys Prepared by Powder Metallurgy // Rare Metal Materials and Engineering. – 2013. – 42, 6. – P. 1127 – 1129.
- Qiu X. W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – 555. – P. 246 – 249.
- 13. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, 1996. 852 p.

Одержано 16.12.15

# Г. А. Баглюк, М. В. Марич, А. А. Мамонова

Структурообразование при синтезе высокоэнтропийных сплавов систем Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu и Ti – Cr – Fe – Ni – Cu методами порошковой металлургии

#### Резюме

Исследованы особенности структурообразования при спекании пресовок из многокомпонентных смесей элементарных порошков систем Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu и Ti – Cr – Fe – Ni – Cu эквиатомного состава. Показано, что

#### Структура і фізико-механічні властивості

спекание пресовок из соответствующих порошковых смесей приводит к формированию сплавов на основе твердых растворов с разными типами кристаллических решёток. Установлено, что в результате спекания при температуре 1200 °С лишь для образцов из шихты Ti – Cr – Fe – Ni – Cu, которая не содержат алюминий, отмечена заметная усадка, которая позволила получить относительно плотный материал с пористостью около 5 %, тогда как после спекания образцов с алюминием (Al – Cr – Fe – Ni – Cu и Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu), пористость существенно увеличилась в результате разбухания вследствие интенсивной экзотермической реакции между составными пихты.

### G. A. Bagliuk, M. V. Marich, A. A. Mamonova

The features of structure formation at synthesis of high entropy alloys of Al - Cr - Fe - Ni - Cu, Al - Ti - Cr - Fe - Ni - Cu and Ti - Cr - Fe - Ni - Cu systems by means of powder metallurgy

#### Summary

The results of investigations of structure formation during sintering of compacts from elemental powders mixtures of multicomponent system Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu and Ti – Cr – Fe – Ni – Cu of equiatomic composition are presented. It is shown that sintering preforms from the corresponding powder mixtures results in the formation of alloys based on solid solutions with various types of crystal lattices. It is found that as a result of sintering at a temperature of 1200 °Conly for samples of Ti – Cr – Fe – Ni – Cu powder mixtures, which does not contain aluminum, noticeable shrinkage was observed, which allowed to obtain relatively dense material with porosity of ~ 5 %, whereas after sintering of the samples with aluminum (Al – Cr – Fe – Ni – Cu and Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu), porosity increased significantly as a result of swelling due to the intensive exothermic reaction between the components of mixture.

# Шановні колеги!

Триває передплата на науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів» на 2016 р. Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 40 грн., передплата на рік – 160 грн.

Ціна архівних номерів 1995 – 2014 рр. – 10 грн.

# Розрахунковий рахунок для передплатників, спонсорів і рекламодавців:

банк ГУДКСУ в м. Києві, p/p 31257201112215, код банку 820019. Отримувач — ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153, з посиланням на журнал "МОМ". Копію документа передплати та відомості про передплатника просимо надсилати до редакції, вказавши номер і дату платіжного документа.